

## ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

**Patent number:** JP9176629  
**Publication date:** 1997-07-08  
**Inventor:** ENOKIDA TOSHIO; OKUTSU SATOSHI; TAMANO MICHIKO  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09K11/06  
- **european:**  
**Application number:** JP19950336240 19951225  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP9176629

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an org. electroluminescent device material which can emit light at high luminance and efficiency, hardly undergoes the degradation in luminescence, and has a high reliability and to provide an electroluminescent device using the same.

**SOLUTION:** This org. electroluminescent device material is represented by the formula. This org. electroluminescent device is obtd. by forming a luminescent layer or an org. thin film layer contg. a luminescent layer between a pair of electrodes, subject to the condition that at least one layer contg. the compd. represented by the formula exists between the electrodes. In the formula, R<1> to R<8> are each H, a halogen, or an optionally subst'd. alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heterocyclic, or amino group provided adjacent two of these groups may combine with each other to form an optionally nitrogen-contg. arom. ring; M is a di- or trivalent metal atom; and (n) is 2 or 3.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176629

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9636-4H	C 0 9 K 11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平7-336240

(22)出願日 平成7年(1995)12月25日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

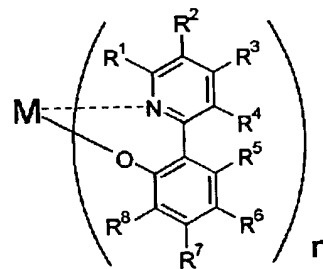
## (57)【要約】

【課題】 高輝度で高効率の発光が可能あり、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。一対の電極間に、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



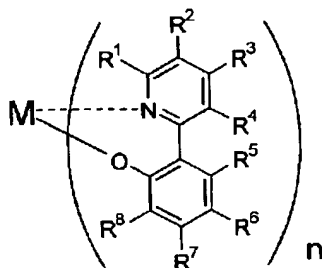
〔式中、R<sup>1</sup> ないし R<sup>8</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基を示し、隣接する置換基同士が互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香環を形成しても良い。Mは二価もしくは三価の金属原子を示し、nは2もしくは3を示す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 $R^1$  ないし  $R^8$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基を示す。 $R^1$  ないし  $R^4$ 、 $R^5$  ないし  $R^8$  は、隣接する置換基同士が互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香環を形成しても良い。 $M$  は二価もしくは三価の金属原子を示し、 $n$  は2もしくは3を示す。〕

【請求項2】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極の間に請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 トリフェニルアミン誘導体を含有する層を発光層と陽極の間に形成してなる請求項2もしくは3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機蛍光材料を発光材料として使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価

電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来までの有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は1000cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光輝度の改良はされているが未だ充分ではない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題がある。これは、例えば、トリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム錯体 (Alq3) 等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的および電気的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 EL 素子の開発のために、発光効率が高く、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0004】

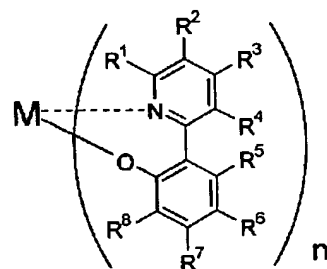
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 EL 素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される化合物の有機 EL 素子材料を少なくとも一層に使用した有機 EL 素子の発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0006】 一般式〔1〕

【化2】



〔式中、 $R^1$  ないし  $R^8$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未

置換の複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基を示す。 $R^1$  ないし  $R^4$ 、 $R^5$  ないし  $R^8$  は、隣接する置換基同士で互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香環を形成しても良い。 $M$  は二価もしくは三価の金属原子を示し、 $n$  は2もしくは3を示す。]

【0007】更に本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0008】更に本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極の間に上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0009】更に本発明は、トリフェニルアミン誘導体を含有する層を発光層と陰極の間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0010】本発明の一般式〔1〕で示される金属錯体は、 $n$  型半導体としての性質が強く、電子輸送能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。従って、本発明の金属錯体化合物を有機EL素子に使用した場合、高い発光効率を有し、良好な電子輸送性、陰極からの良好な電子注入性、青色～緑色までの広い発光領域を持つことになり、素子作製上極めて有利な材料である。さらには、300℃以上の融点を有するために、耐熱性も優れている。

【0011】一般式〔1〕の置換基である  $R^1$  ないし  $R^8$  の具体例としては、水素原子、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素である。置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、4-メチルフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等がある。置換もしくは未置換のアリールオキシ基として

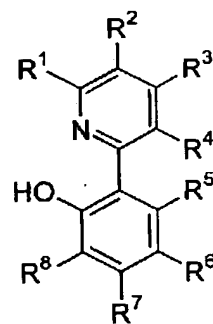
は、フェノキシ基、4-ニトロフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。置換もしくは未置換の複素環基としては、ピリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、ピリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン基、ピロリジン基、ジオキサン基、ピペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基、トリチアン基等がある。置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等がある。 $R^1$  ないし  $R^4$ 、 $R^5$  ないし  $R^8$  は隣接する置換基同士で互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香環を形成しても良い。

【0012】また、一般式〔1〕において、 $M$  は、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、ストロンチウム、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムもしくはイットリウムを示すが、これらに限られるものではない。 $n$  は金属原子の価数によって異なり、二価金属の場合2、三価金属の場合3である。

【0013】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の合成方法の例を以下に示す。前記一般式〔1〕で示される金属錯体は、対応する金属化合物と、以下の一般式〔2〕で示される化合物との間の錯体形成反応により合成される。

一般式〔2〕

【化3】



【0014】前記一般式〔2〕で示される化合物を形成する金属化合物としては、塩化物、臭化物等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、金属アルコキシド、または一部アセチルアセトナートのような有機配位子化合物で置換された金属化合物であっても良い。合成の反応性や操作上の安全性から、金属化合物としては金属アルコキシドが好ましいが、これらに限られるものではない。

【0015】合成に使用する溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、アセト

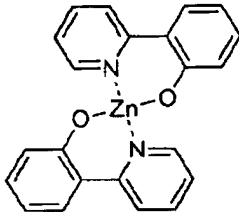
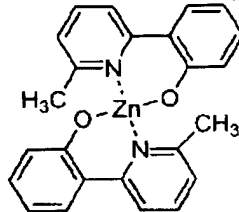
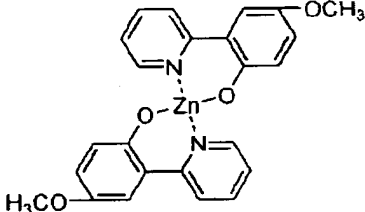
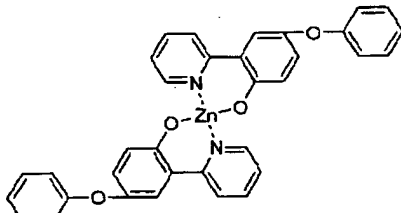
ニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、ジメチルホルアミド、キノリン、スルホラン、水などから選択される。反応温度は、配位子の金属錯体形成速度により決定され、0℃～250℃の間、さらには20℃～80℃が好ましい。反応は10分～24時間で行われる。合成条件は、金属化合物、配位子、溶剤、触媒などの条件

により決定されるものであり、これらに限定されるものではない。

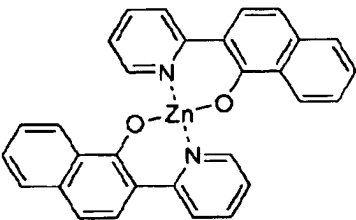
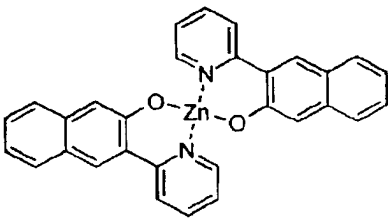
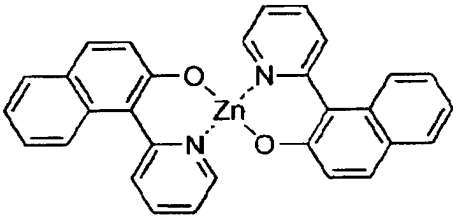
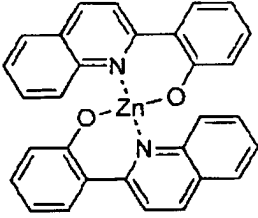
【0016】本発明の一般式〔1〕の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

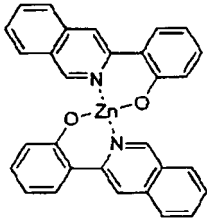
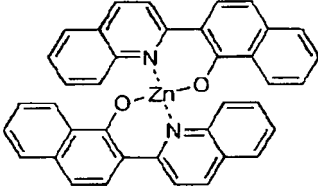
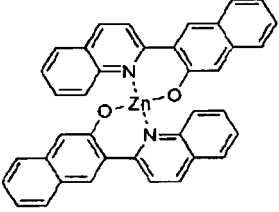
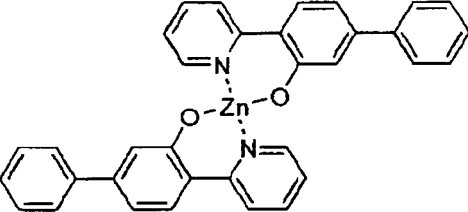
【0017】

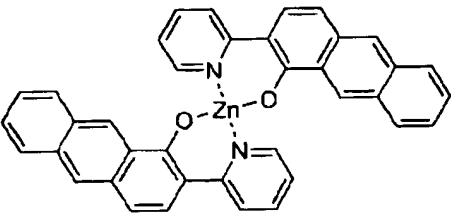
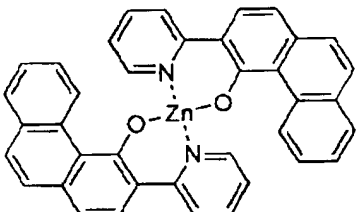
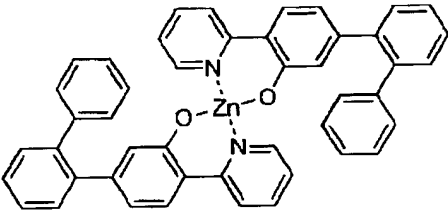
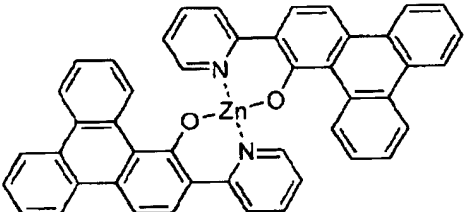
【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

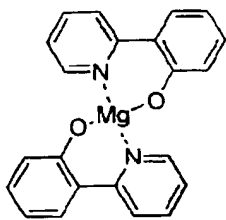
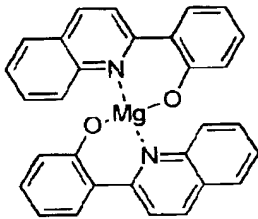
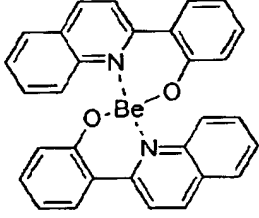
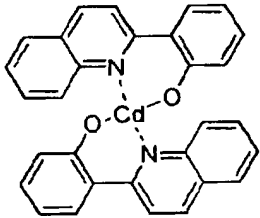
【0018】

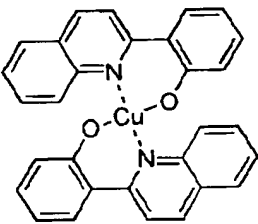
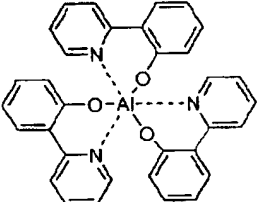
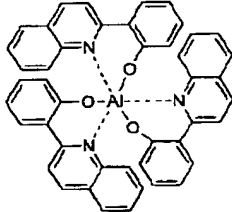
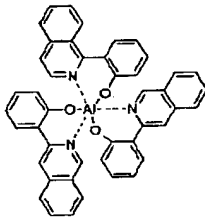
化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

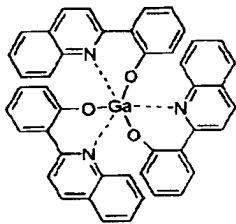
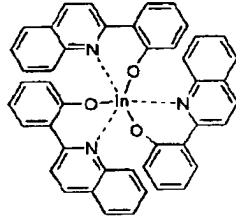
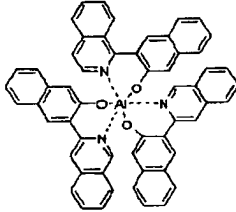
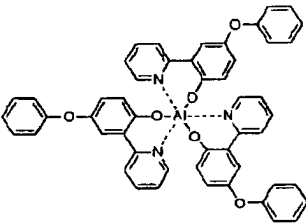
化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

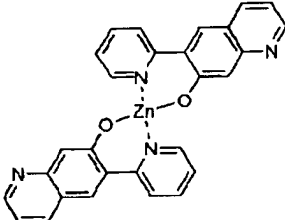
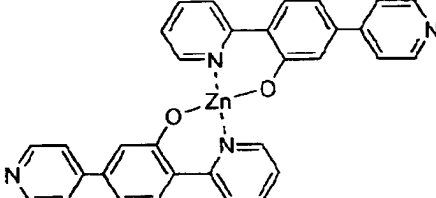
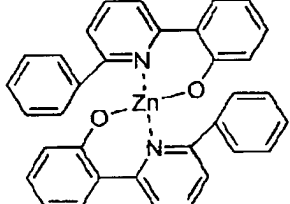
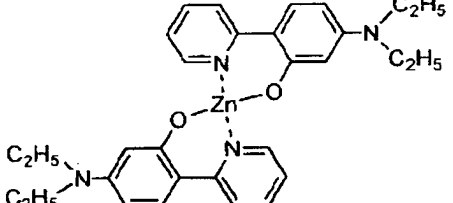
化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	



化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

化合物	化学構造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

【0025】上記の金属錯体は、水、有機溶剤による洗浄、適切な溶剤からの再結晶、昇華精製法など、もしくはそれらを組み合わせることにより必要な純度を得ることができる。

【0026】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔輸送材料もしくは電子輸送材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送させることができるが、電子輸送性がより優れているので、その電

子輸送性を利用して電子注入層、電子輸送層および電子輸送性発光層等に使用出来る。また、この化合物を含有した有機薄膜を使用した有機EL素子は、電界を印加した際に強い蛍光を発するので、発光材料として使用することも可能であり、高い発光輝度および発光波長の最適な選択が可能になった。

【0027】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0028】本発明の有機EL素子に使用できる発光材

料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0029】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0030】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニキノロン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0031】本発明の一般式〔1〕の化合物は、発光材料として発光層内での使用することができ、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、一般式〔1〕の化合物は、陰極からの電子注入能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層もしくは電子輸送層に使用することも可能である。

【0032】有機EL素子の陽極に使用される導電性材

料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適し、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適し、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度により制御される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0033】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0034】本発明の有機EL素子の有機薄膜層および電極層の形成は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。有機薄膜層の膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎると、薄膜中にピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10  $\mu$ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2  $\mu$ mの範囲がさらに好ましい。

【0035】湿式成膜法の場合、各有機薄膜層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポ

リーN-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0036】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0037】以上のように、本発明では、有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため発光輝度を高くすることが可能になった。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには、低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化、発光時間を大幅に向上させ、有機EL素子の寿命向上に役立てることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

【0039】(合成例1) フラスコ中に、2(2-ヒドロキシフェニル)ピリジン3g、酢酸亜鉛10g、トルエン200mlを入れて室温で20時間攪拌した。得られた溶解液を、真空減圧下50℃で蒸留させ、トルエンを蒸発させて黄色のペースト状の化合物を得た。得られた化合物をトルエンで洗浄し、真空乾燥して2.7gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(1)であることがわかった。

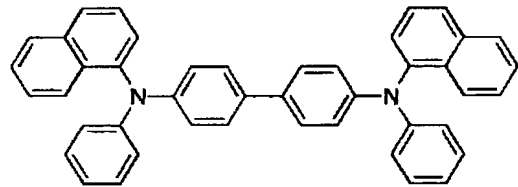
【0040】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で

示される化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度650(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度17000(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光効率1.5(lm/W)であった。

化合物(33)

【化4】



【0041】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(34)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を形成する以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度15000(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光効率1.2(lm/W)であった。

【0042】実施例3~33

発光材料として表2の化合物を使用する以外は、実施例1と同じ方法で有機EL素子を作成して、直流電圧5Vでの発光輝度、最大発光輝度、最大発光効率を測定した。結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	最大発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	最大発光効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )
3	(2)	640	16500	1.4
4	(3)	650	17000	1.4
5	(4)	850	20500	2.0
6	(5)	800	21000	2.1
7	(6)	850	20000	1.9
8	(7)	750	18000	1.6
9	(8)	900	22000	2.3
10	(9)	850	21000	2.0
11	(10)	1000	25000	2.4
12	(11)	800	20000	1.9
13	(12)	700	20000	1.8
14	(13)	800	22000	1.9
15	(14)	830	21000	2.0
16	(15)	750	19500	1.6
17	(16)	820	18000	1.6
18	(17)	700	18000	1.8
19	(18)	720	20000	2.0
20	(19)	900	22000	2.0
21	(20)	650	16000	1.7
22	(21)	600	16500	1.8
23	(22)	880	20000	2.1
24	(23)	1120	28000	2.9
25	(24)	890	21000	2.0
26	(25)	900	23000	1.9
27	(26)	770	19500	1.9
28	(27)	860	20500	2.0
29	(28)	860	21000	2.4
30	(29)	760	19000	2.1
31	(30)	770	19000	2.0
32	(31)	740	18500	1.9
33	(32)	650	18000	1.8

## 【0044】実施例34

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(2)、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-tert-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、ポリカーボネート樹脂を3:2:5の比率でクロロホルムに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。陰極は、 $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで $230(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光輝度 $6800(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光効率 $0.95(\text{lm}/\text{W})$ であった。

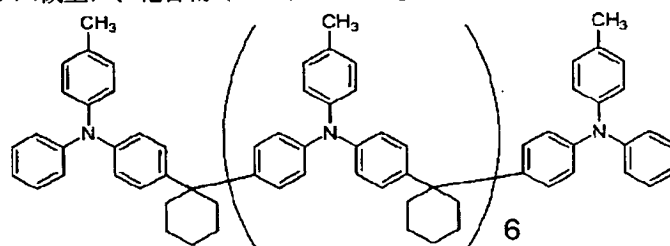
## 【0045】実施例35

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)

をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティングにより膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(8)を蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールの膜厚40nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層、電子注入層および陰極は、 $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで $850(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光輝度 $21000(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光効率 $2.1(\text{lm}/\text{W})$ であった。

化合物(33)

【化5】



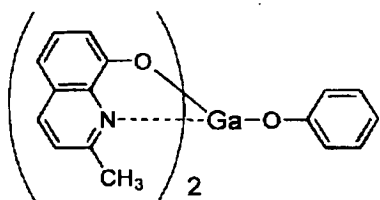
## 【0046】実施例36

電子注入材料として下記化学構造で示される化合物(35)を使用する以外は、実施例35と同じ方法で有機EL素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで $1000(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光輝度 $25000(\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最大発光効率 $2.6(\text{lm}/\text{W})$ であ

った。

化合物(35)

【化6】



## 【0047】実施例37

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(10)を蒸着して、膜厚50nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(23)の膜厚40nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで1200(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度28500(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率2.6(l m/W)であった。

## 【0048】実施例38

化合物(10)に代えて、発光層にAlq3を使用する以外は実施例37と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで700(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18000(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率1.8(l m/W)であった。この素子の発光は、トリス(8-ヒドロキシノリン)アルミニウム錯体からの発光であることを確認した。

## 【0049】実施例39

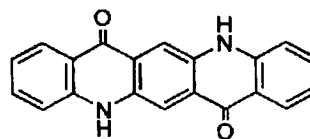
化合物(23)に代えて、電子注入層にAlq3を使用する以外は実施例37と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで850(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度19000(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率1.8(l m/W)であった。この素子の発光は、化合物(10)からの発光であることを確認した。

## 【0050】実施例40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と下記化学構造で示される化合物(36)を100:1の比率で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度2200(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度35000(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率3.9(l m/W)であった。

## 化合物(36)

## 【化7】

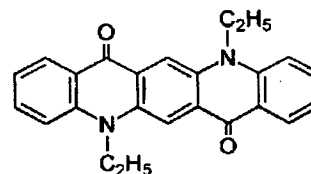


## 【0051】実施例41

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と下記化学構造で示される化合物(37)を100:1の比率で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度2800(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度41000(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率4.4(l m/W)であった。

## 化合物(37)

## 【化8】

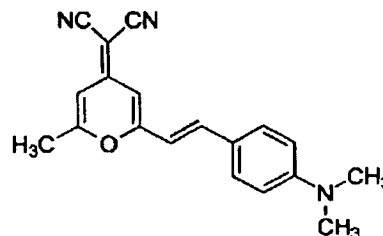


## 【0052】実施例42

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と下記化学構造で示される化合物(38)を50:1の比率で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度1200(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度23000(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光効率2.2(l m/W)であり発光色は橙色であった。

## 化合物(38)

## 【化9】



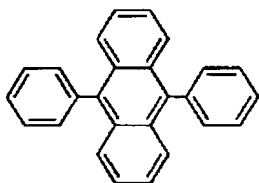


## 【0053】実施例43

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と下記化学構造で示される化合物(39)を50:1の比率で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度950( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度15000( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光効率2.0( $\text{lm}/\text{W}$ )であり発光色は青色であった。

化合物(39)

【化10】



## 【0054】比較例1

化合物(1)に代えて、発光層にAlq3を使用する以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子は、直流電圧5Vで220( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度10000( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光効率0.9( $\text{lm}/\text{W}$ )であった。実施例1の有機EL素子に比べて、直流電圧5Vでの発光輝度、最大発光輝度および最大発光効率等の初期発光特性が劣っていることがわかった。

## 【0055】比較例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(33)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、Alq3を真空蒸着して膜厚50nmの電子注入型発光層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで1

5( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度12000( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光効率1.1( $\text{lm}/\text{W}$ )であった。

【0056】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において発光輝度として10000 $\text{cd}/\text{m}^2$ 以上であり、全て高い発光効率を得ることができた。さらに、本実施例で示された全ての有機EL素子について、3mA/ $\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができ、ダークスポットもほとんど観察されなかったのに対して、同条件で作製した比較例の有機EL素子は、500時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半分以下になり、ダークスポットの数が多く、寿命時間の測定とともに、その数が増加し大きくなった。これは、本発明の一般式

[1]で示される発光材料の蛍光量子効率が極めて高いので、この発光材料を使用した素子においては、低電流印加領域での高輝度発光が可能になり、このために素子寿命の向上を達成することができたと考えられる。また、発光層中で一般式[1]に加えてドーピング材料を添加することにより、最大発光輝度、最大発光効率を向上させることができた。さらには、一般式[1]で示される発光材料の発光色は、緑青色、黄色および緑色であるので、一般式[1]で示される発光材料に赤色発光もしくは青色発光のドーピング材料を添加することによって、赤色発光もしくは青色発光の発光素子を得ることができた。

【0057】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

## 【0058】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。また、素子の陰極と発光層の間に、本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、従来の素子に比べて長寿命であった。以上により、本発明で示した化合物を、有機EL素子の少なくとも一層に使用することにより、高い発光輝度、高い発光効率、長寿命の有機EL素子を容易に作製することが可能になった。